

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0008779217 - Drawing available

WPI ACC NO: 1998-323114/

Related WPI Acc No: 1998-323115; 2000-163635

XRPX Acc No: N1998-252656

Organic electroluminescent element - has hole injection electrodes and one or more organic layers between electrodes which comprise aluminium-lithium alloy containing 0.4 to 14 per cent of lithium@

Patent Assignee: TDK CORP (DENK)

Inventor: ARAI M; KOBORI I; MORI M; NAKAYA K; OHHISA K; OHISA K

Patent Family (5 patents, 20 countries)

Patent			Application			
Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
WO 1998024272	A1	19980604	WO 1997JP4310	A	19971126	199828 B
EP 880305	A1	19981125	EP 1997913446	A	19971126	199851 E
			WO 1997JP4310	A	19971126	
KR 1998081742	A	19981125	KR 199814833	A	19980425	200005 E
TW 418590	A	20010111	TW 1998104475	A	19980325	200132 E
US 6359384	B1	20020319	WO 1997JP4310	A	19971126	200224 E
			US 1998117144	A	19980724	

Priority Applications (no., kind, date): JP 1996331632 A 19961127; JP 1997123220 A 19970425

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
WO 1998024272	A1	JA	25	1	

National Designated States,Original: US

Regional Designated States,Original: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LU MC NL PT SE

EP 880305 A1 EN PCT Application WO 1997JP4310
Based on OPI patent WO 1998024272

Regional Designated States,Original: DE NL

KR 1998081742 A KO 1

TW 418590 A ZH

US 6359384 B1 EN

PCT Application WO 1997JP4310

Based on OPI patent WO 1998024272

Alerting Abstract WO A1

The organic EL element has hole injection electrodes, and one or more organic layers between these electrodes. The electron injection electrodes are formed by sputtering and made of an aluminium-lithium alloy containing 0.4 to 14 atomic % of lithium (Li). The film-forming properties on the interface between the electron injection electrodes and the organic layers and the adhesion between the electrodes and the layers are improved.

ADVANTAGE - Has high brightness, high efficiency, long life and high display quality.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; ELEMENT; HOLE; INJECTION; ELECTRODE; ONE; MORE; LAYER; COMPRISE; ALUMINIUM; LITHIUM; ALLOY; CONTAIN; PER; CENT; LITHIUM

Class Codes

International Classification (Main): H05B-033/10, H05B-033/26

US Classification, Issued: 313504000, 313506000, 427066000

File Segment: EPI;

DWPI Class: U14; X26

Manual Codes (EPI/S-X): U14-J; X26-J

?

특 1998-081742

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
H05B 33/10

(11) 공개번호 특 1998-081742
(43) 공개일자 1998년 11월 25일

(21) 출원번호	특 1998-014833
(22) 출원일자	1998년 04월 25일
(30) 우선권주장	97-123220 1997년 04월 25일 일본 (JP)
(71) 출원인	티디케이 가부시키가이샤 사토히로시
(72) 발명자	일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13번 1고 나카마리자 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13번 1고 티디케이 가부시키가이샤 내 고보리이사무 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13번 1고 티디케이 가부시키가이샤 내 오리이사미 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13번 1고 티디케이 가부시키가이샤 내 오오히사가즈토시 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13번 1고 티디케이 가부시키가이샤 내 아라이마치오 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13번 1고 티디케이 가부시키가이샤 내
(74) 대리인	장용식, 정진상

심사청구 있음

(54) 유기 전계발광 소자

요약

본 발명은 정공주입전극, 전자주입전극, 그리고 그 전극들 사이에 배치된 적어도 하나의 유기층을 구비하는 유기 전계발광 소자를 제공하며, 여기에서 전자주입전극은 스퍼터링 공정에 의해 증착된 0.4-14 at%의 리튬을 함유하는 알루미늄리튬 합금을 포함한다. 상기된 것은, 전자주입전극과 유기층 사이의 경계면에서의 막 형성성 및 부착성을 개선시킴으로써, 고발광, 고효율, 긴 수명, 및 고도의 디스플레이 품질 특성을 가지는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

도면

도 1

발명자

도면의 주요한 설명

도 1은 유기 EL 소자의 한 구성예를 설명하는 개략도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 화합물을 사용하는 유기 전계발광(electroluminescent, EL) 소자와 그 제조 방법에 관한 것이며, 더 상세하게는, 전자주입전극과 그 제조 방법에 관한 것이다.

최근에, 유기 EL 소자에 관해 활발한 연구 활동이 이루어지고 있다. 기본 구성으로서, 유기 EL 소자는, 투명한 전극 또는 주석이 도핑된 인듐 산화물(ITO) 등의 정공주입전극(hole injection electrode), 트리페닐디아민(TPD)과 같은 정공수송물질층, 증착시킴으로써 그 위에 형성되는 박막, 알루미늄 퀴벌리튬 복합체(Alq3)와 같은 그 위에 증착되는 발광 물질의 발광층(light emitting layer), 그리고 마그네슘과 같이 낮은 일함수를 갖는 금속으로부터 그 위에 형성되는 금속 전극 또는 전자주입전극을 포함한다. 그러한 유기 EL 소자들은 그것이 약 10 볼트의 구동 전압으로 수백에서 각각 수만 cd/m²까지의 밝기에 걸쳐서 매우 높은 발광을 얻을 수 있다는 점에서 관심의 대상이 되고 있다.

그러한 유기 EL 소자들의 전자주입전극으로서 사용되는 물질에 관하여는, 더 많은 전자들을 발광층 또는 전자 주입 및 수송 층내로 주입할 수 있는 물질이 효과적이라고 여겨진다. 다르게 말하면, 낮은 일함수를 가지는 물질이 전자주입전극으로서 적당하다고 여겨진다. 낮은 일함수를 가지는 많은 물질들이 공지되어 있다. 유기 EL 소자의 전자주입전극으로서의 용도에 관해, JP-A 15595/1990에서는 예를 들어, 알칼리 금속을 미외의 복수의 금속들로 구성된 전자주입전극들을 개시하고 있는데, 그 금속들 중 적어도 하나는 MgAg와 같이 4 eV 미만의 일함수를 갖는다.

알칼리 금속들이 낮은 일함수를 가지는 바람직한 물질들이다. USP 3,173,050 및 3,382,394는 예가 되는 알칼리 금속들로서 나트륨과 칼륨을 설명하고 있다. 그러나 알칼리 금속들을 사용하는 전극들은 반응성이 높고, 화학적으로 불안정하기 때문에, 안전성이나 신뢰성에서 MgAg나 그와 유사한 것을 사용하는 전자주입전극들에 비해 열등하다.

알칼리 금속들을 사용하는 전자주입전극들의 안정도를 높이기 위한 알려진 시도에는, 예를 들어 JP-A 165771/1985, 212287/1992, 121172/1993 및 159882/1993에 기술된 알루미늄리튬(AlLi) 합금의 전자주입전극이 포함된다. 이들 특허 공보들에 기술된 리튬 농도와 알루미늄리튬 합금의 제도가 참조가 된다. (1) JP-A 165771/1985는 3.6내지 99.8 at%(1내지 99 wt%) 바람직하게는 29.5내지 79.1 at%(10내지 50wt%)의 리튬 농도를 개시하며, 15.8내지 79.1 at%(4.8내지 50 wt%)의 리튬을 함유하는 알루미늄리튬 합금이 실시예에 기술되어 있다. 이 모든 알루미늄리튬 합금은 증착 공정에 의해 형성된다. (2) JP-A 212287/1992에서는 적어도 6 at%, 바람직하게는 6내지 30 at%의 리튬 농도를 설명하고 있고, 28 at%의 리튬을 함유하는 알루미늄리튬 합금이 실시예에 기술되어 있다. 또한 이러한 알루미늄리튬 합금은, 반가열 증착(resistive heating co-evaporation), 전자빔 증착, 및 스퍼터링(sputtering)에 의해 막으로 형성될 수 있음이 설명되어 있으나, 실시예들에서는 단지 증착 공정만이 이용되고 있다. (3) JP-A 121172/1993는 0.037내지 0.38 at%(0.01내지 0.1: 100 중량비)의 리튬 농도를 개시하며, 실시예들에서는 0.060내지 0.31 at%(0.016내지 0.08:100 중량비)의 리튬을 함유하는 알루미늄리튬 합금이 반가열 증착 또는 전자빔 증착에 의해 형성된다. 바람직한 농도는 15.9 at%(50:1000 중량비까지)까지임이 기술되어 있고, 실시예들에서는 29.5내지 61.8 at%(10내지 30 wt%)의 리튬을 함유하고 있는 알루미늄리튬 합금이 막으로 형성된다. (4) JP-A 159882/1993에서는 5내지 90 at%의 리튬 농도를 개시하며, 실시예들에서는 16내지 60 at%의 리튬 농도를 가지는 알루미늄리튬 합금이, 리튬 소스(source)에 대해서는 반가열 증착을, 다른 소스에 대해서는 전자빔 증착을 이용하는 이중소스(two-source) 증착 공정에 의해 막으로 형성됨을 개시하고 있다.

그러나 위에서 설명된 (1), (3) 및 (4)의 알루미늄리튬 합금 전극들은, 전공 증착에 의해서만 막으로 형성된다. (2)의 알루미늄리튬 합금 전극에 대해서는, 스퍼터링 공정이 언급되지만, 전공 증착 공정이 실시예들에서 사용되고 예가 되는 스퍼터링 공정은 설명되지 않고 있다.

전공 증착 공정이 이용되는 경우, 알루미늄리튬 합금이 리튬 증착 소스로서 사용되는데, 이는 리튬만으로는 화학적 안정성, 막 형성성 및 부식성에서 열등하기 때문이다. 그러나 두 금속의 증기압이 다르기 때문에, 이중소스 증착 또는 알루미늄과 함께 공증착(co-evaporation)이 필요하다. 이중소스 증착은 증착물의 조성을 조절하는 것이 쉽지 않고, 매작업마다 일관되게 최적조성을 제공하는 것이 어렵다. 결과로서, 실제 증착물의 리튬 농도는 16내지 79 at%의 상대적으로 높은 농도 범위로 치우쳐 있고, 일관되지 않는다. 더 높은 리튬 농도는 화학적 불안정성을 수반하며, 결국 증착물의 막 형성성과 부식성을 악화시키는 원인이 되어 소자의 특성을 저하시킨다. 증착물들은 질적으로도 역시 일관되지 않는다. 이와 다르게, 만약 증착이 하나의 증착 소스로부터 수행된다면, 리튬 농도는 0.38 at% 또는 그 이하로 낮아진다. 이러한 합금은 높은 일함수와 그에 따른 낮은 전자 주입 효율을 가지며, 이는 실제로 적용할 수 있는 특성들을 가지는 소자들을 생산하기 어렵게 만든다.

또한 전공 증착 과정에 의해 형성되는 전자주입전극은 막으로서 밀도가 낮으며, 경계면에서 유기층에 덜 부착성인데, 이는 발광 효율의 저하와 전극의 파괴 및 부수되는 어두운 점들의 생성으로 인하여 EL 소자들의 성능과 수명 및 디스플레이 품질을 저하시키는 원인이 된다.

더 나아가, 리튬이나 또는 낮은 일함수를 가지는 유사 물질은 산소와 습기에 대해 반응성이 높으며, 물질을 공급하고 보호하는 단계들이 일반적으로 공기중에서 수행되기 때문에, 산화물이 물질 표면 위에 형성된다. 양질의 전자주입전극을 형성하기 위해서는, 증착에 앞서 상기 산화물 코팅을 제거하는 것이 바람직하다. 산화물 코팅을 제거하기 어려운데, 이는 산화물이 원소상 금속보다 더 낮은 증착 온도를 가지거나 또는 더 높은 증기압을 가지는 일은 증착될 일어나지 않기 때문이다. 따라서 순수한 금속 막의 형태로 양질의 전자주입전극을 형성하는 것은 쉽지 않다. 더욱이, 만약 이러한 산화물의 증착막이 전자주입전극과 유기층 사이의 경계면에 또는 전자주입전극의 내부에서 형성된다면, 원하는 EL 특성은 얻을 수 없다. 왜냐하면 결과적인 전극은 원소상 금속과는 다른 일함수와 전기 전도도를 가지기 때문이다. 더 나아가, 산소와 관련된 많은 문제들이 실제적인 관점에서 생겨난다. 예를 들어, 만약 증착될 물질의 교환이나 보충이 짧은 시간 내에 필요하게 되거나 또는 증착 영역이 증가된다면, 조성의 조절 및 막 두께와 막 결의 균일성에 관하여 문제점들이 발생한다. 그리고 만약 증착 속도가 증가된다면 조성의 조절 및 막 결의 재형성과 균일성에 관하여 문제점들이 발생한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 전자주입전극과 유기층 사이의 경계면에서의 막 형성성 및 부식성을 개선시킴으로써, 고발광, 고효율, 긴 수명, 및 고도의 디스플레이 품질 특성을 가지는 유기 EL 소자를 제공하는 데에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적들은 아래 (1)내지 (4)로서 정의된 구성에 의해 성취된다.

(1) 정공주입전극, 전자주입전극, 그리고 그 전극들 사이에 배치된 적어도 하나의 유기층을 구비하는 유

기 전계발광 소자에 있어서,

상기 전자주입전극은 스퍼터링 공정에 의해 증착된, 0.4내지 14 at%의 리튬을 함유하는 알루미늄리튬 합금을 포함한다.

(2) 유기 전계발광 소자를 제조하는 방법에 있어서, 전자주입전극은 (1)에서 설명한 것처럼, 티겟으로서 알루미늄리튬 합금을 사용하는 스퍼터링 공정에 의해 증착된다.

(3) (2)에 따라서 유기 전계발광 소자를 제조하는 방법에 있어서, 스퍼터링 공정은 증착되는 전자주입전극 내의 리튬 농도를 0.4내지 14 at%의 범위 내로 변화시키기 위해, 0.1내지 5 Pa 범위내로 막 형성 가스의 압력을 변화시키는 것을 포함한다.

(4) (2)에 따라서 유기 전계발광 소자를 제조하는 방법에 있어서, 스퍼터링 공정은 DC 스퍼터링 공정이 된다.

이제 본 발명의 예시적 구성을 상세히 기술한다.

본 발명의 유기 EL 소자는 정공주입전극, 전자주입전극, 그리고 그 전극들 사이에 배치된 적어도 하나의 유기층을 포함하는데, 상기 전자주입전극은 스퍼터링 공정에 의해 증착된 0.4내지 14 at%의 리튬을 함유하는 알루미늄리튬 합금을 포함한다.

스퍼터링 공정의 이유는 몇가지 장점을 가진다. 스퍼터링 공정에 의해 형성되는 전자주입전극 막은, 유기층과의 경계면에서의 부착성이 향상되는데, 이는 증착 과정과 비교해 볼 때 스퍼터링된 원자들과 원자단들이 상대적으로 높은 운동 에너지를 획득하여 미동 효과가 생기기 때문이다. 또한 표면 산화물층이 전스퍼터링(pre-sputtering)에 의해 진공에서 제거될 수 있고 또는 유기층 경계면에 흡착된 습기와 산소가 후스퍼터링(back-sputtering)에 의해 진공에서 제거될 수 있으므로, 깨끗한 전극-유기층 경계면과 깨끗한 전극을 형성하는 것이 가능하고, 결국 안정된 성능과 양질의 유기 EL 소자를 제조하는 것이 가능하다. 더 나아가, 상당히 다른 증기압을 가지는 물질들의 혼합물이 티겟으로서 사용되는 경우에도, 티겟과 그로부터 증착되는 막 사이의 조성에 있어서 단지 약간의 변동만이 일어날 뿐이며, 이는 증착 공정의 경우 증기압 또는 이와 유사한 것에 의해 물질들에 부여되는 제한들을 제거한다. 스퍼터링 공정은 또한 증착 과정과 비교해 볼 때 긴 시간 동안 물질을 공급할 필요가 없고, 결과적인 막의 두께와 질이 훨씬 균일하기 때문에 생산성에 있어서 유리하다.

스퍼터링 공정에 의해 형성되는 전자주입전극은, 밀도가 낮은 증착막과 비교해 볼 때 습기의 침투를 최소화하는 밀도가 높은 막이므로, 높은 화학적 안정도와 긴 수명을 가지는 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.

전자주입전극의 재료인 알루미늄리튬 합금은 0.4내지 14 at%, 바람직하게는 0.4내지 6.5 at%(6.5는 제외), 더 바람직하게는 0.4내지 5 at%(5는 제외), 더 더욱 바람직하게는 0.4내지 4.5 at%, 그보다 훨씬 더 바람직하게는 0.4내지 4 at%, 특히 0.4내지 3 at%, 혹은 바람직하게는 6.5내지 14 at%, 더 바람직하게는 7내지 12 at%의 리튬 함량을 가진다. 리튬 함량이 너무 높으면, 증착되는 전자주입전극은 덜 안정해진다. 리튬 함량이 너무 낮으면, 본 발명의 잇점이 상실된다. 또한, 보다 높은 리튬 농도의 설정은 발광 휘도의 안정도를 증대시키기 위해 바람직하며, 반면에 보다 낮은 리튬 농도의 설정은 구동 전압의 안정도를 증대시키기 위해 바람직하다.

또한 0.8내지 12 at%의 리튬 함량이 바람직하다. 0.8내지 2.8 at%, 특히 1.5에서 2.5 at%의 리튬 함량이 구동 전압, 즉 전압 상승의 안정도 관점에서 볼 때 바람직하다. 3.2내지 12 at%의 리튬 함량이 발광의 관점에서 볼 때 바람직하다. 발광을 증가시키고 구동 전압과 전압 상승을 억제시킨다는 관점에서, 리튬 함량은 3.5내지 10 at%, 특히 3.5내지 9 at%가 바람직하다.

알루미늄과 리튬외에, 합금은 구리, 마그네슘, 지르코늄, 철, 규소, 산소 중 적어도 하나를 함유할 수 있는데, 각 원소는 추가적인 또는 부수적인 성분으로서 5 at%까지 함유할 수 있다.

형성된 전자주입전극은 유기층과의 경계면 가까이는 리튬 원소가 풍부하고 반대쪽 표면 가까이는 알루미늄 원소가 풍부하도록 리튬 농도가 막 두께 방향을 따라 변화되는 구배 구조(graded structure)를 가질 수 있다. 이러한 농도의 구배는, 낮은 일함수를 가지는 리튬 원소가 전자주입 기능이 요구되는 유기층의 경계면에서 높은 농도로 존재한다는 것과 그리고 높은 반응성을 가지는 리튬 원소가 주위의 공기와의 접촉이 빈번히 일어날 수 있는 반대쪽 표면에서 낮은 농도로 존재한다는 것을 보장하며, 높은 전자주입 효율을 유지하면서 안정도가 개선되는 전자주입전극을 제공할 수 있도록 한다.

전자주입전극은 하나의 바람직한 실시예에서, 다음 설명되어지는 바와 같이 스퍼터링 압력을 조절하는 것에 의해 혹은 그렇지 않으면 예를 들어 알루미늄리튬 합금 스퍼터링 티겟과 알루미늄 금속 티겟을 동시에 사용하고 그리고 증착 속도를 개별적으로 조절하는 것에 의해, 용이하게 리튬 원소의 구배 농도를 통수 있다. 연속 구배 농도를 부여하는 것과는 별도로, 리튬 원소의 혼합비가 불연속적으로 또는 계단식으로 변화되는 막을 형성하는 것도 가능하다.

스퍼터링이 진행되는 동안 스퍼터링 가스의 압력은 바람직하게는 0.1내지 5 Pa의 범위 내이다. 상기 범위 내에서 스퍼터링 가스의 압력을 조절함으로써, 위에서 정의된 범위 내의 리튬 농도를 가지는 알루미늄리튬 합금이 쉽게 얻어질 수 있다. 또한 막 증착 동안 상기 범위 내에서 스퍼터링 가스의 압력을 변화시킴으로써, 상술한 바와 같은 구배 리튬 농도를 가지는 전자주입전극이 쉽게 얻어질 수 있다.

스퍼터링 가스는 증래의 스퍼터링 장치에서 사용되는 것과 마찬가지로 불활성 가스일 수 있으며, 반응성 스퍼터링의 경우에는 N₂, H₂, O₂, C₂H₄ 그리고 NH₃와 같은 반응성 가스가 불활성 가스와 함께 사용될 수 있다.

스퍼터링 공정은 RF 전원을 사용하는 고주파 스퍼터링 과정이 될 수 있지만, 막증착속도가 쉽게 조절 가능하다는 이유로 그리고 유기 EL 소자 구조에 손상을 최소화 하기 위한 목적으로 DC 스퍼터링 과정 특히 펄스 DC 스퍼터링 과정이 바람직하게 사용된다. DC 스퍼터링 장치에 대한 전력은 바람직하게는 0.1내지 10 W/cm², 특히 0.9내지 7 W/cm²의 범위 내이다. 또한, 막 증착 속도는 바람직하게는 0.1내지 100 nm/min.

특히 1내지 30 nm/미의 범위 내이다.

전자주입전극 박막은 전자주입을 수행하는데 필요한 특정 수준과 같거나 그 이상, 일반적으로 적어도 1 nm, 바람직하게는 적어도 3 nm의 두께를 가질 수 있다. 두께의 상한은 중요하지 않으나, 막 두께는 일반적으로 약 3 nm내지 약 500 nm의 범위이다.

본 발명의 유기 EL 소자 위에, 전자주입전극의 재료가 되는 물질의 산화물, 질화물, 및 탄화물 중 적어도 한가지가 위에서 언급된 것처럼 반응성 스퍼터링을 이용하는 보호막으로서 제공될 수 있다. 이러한 경우, 보호막을 형성하는 물질 물질이 전자주입전극 형성 물질과 동일한 조성일 수 있으나, 다른 조성비를 가지는 물질 혹은 같은 조성의 물질로서 한가지 또는 그 이상의 성분들을 생략하여서 또한 사용될 수도 있다. 전자주입 전극과 동일한 물질 혹은 유사한 물질을 사용하여, 보호막을 전자주입전극에 접하여 형성할 수 있다.

산화물 내의 산소 함량 또는 질화물 내의 질소 함량 혹은 탄화물 내의 탄소함량은 그 함량이 화학량론적 함량의 0.5배내지 2배의 범위 이내인 한 그것의 화학량론으로부터 벗어날 수 있다.

타겟으로서, 전자주입전극과 동일한 물질이 바람직하게 사용된다. 반응성 가스로서는, 산화물이 형성되어야 할 때는 O와 CO가 언급되고, 질화물이 형성되어야 할 때에는 N, NH₃, NO, NO₂, 그리고 N₂O가 언급되며, 탄화물이 형성되어야 할 때에는 CH₄, C₂H₂, 그리고 C₂H₄가 언급될 수 있다. 이들 반응성 가스는 단독으로 혹은 두가지 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

보호막은 습기, 산소 혹은 유기 용매의 침투를 방지하는 데 필요한 특정 수준과 같거나 그 이상의 두께, 바람직하게는 적어도 50 nm, 더욱 바람직하게는 적어도 100 nm, 가장 바람직하게는 100내지 1,000 nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

전자주입전극과, 결합된 보호막의 총두께는 중요하지 않으나, 일반적으로 약 100내지 약 1,000 nm이다.

이러한 보호막의 제공은, 더 나아가 전자주입전극을 산화로부터 방지하고, 그로 인해 보다 오랜 시간동안 유기 EL 소자의 안정한 구동을 가능하게 하는 데 효과적이다.

본 발명에 따라 제조된 유기 EL 발광 소자는, 기판 위에 정공주입전극 및 그 위에 전자주입전극을 가진다. 소자는 더 나아가 적어도 하나의 전자수송층 및 각각 전극들 사이에 끼워진 적어도 하나의 발광층을 포함하고, 최상층으로서 보호층을 포함한다. 전자수송층은 생략될 수 있다고 알려져 있다. 정공주입전극이 주석이 도핑된 인듐 산화물(ITO), 아연이 도핑된 인듐 산화물(IZO), ZnO, SnO, In₂O₃ 또는 그와 유사한 물질을 증착함으로써, 스퍼터링 공정에 의해 구성되는 반면에, 전자주입전극은 낮은 일함수를 가지는 금속, 화합물 또는 합금으로 이루어져 있으며, 전술한 바와 같이 스퍼터링 공정에 의해 증착된다.

도 1은 본 발명에 따라 제조된 유기 EL 발광 소자의 한 구성예를 설명하고 있다. EL 소자는, 정공주입전극(22), 정공 주입 및 수송층(23), 발광 및 전자 주입 및 수송층(24), 전자주입전극(25), 그리고 보호막(26)을 포함하고, 기판(21) 위에서 기술한 순서대로 증착되는 것으로 도 1에 설명되어 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 설명된 구성에 한정하지 않고, 여러 가지 다른 구성들이 가능하다. 예를 들어, 그 자체가 발광층을 형성하고, 발광층과 전자주입전극 사이에 전자 주입 및 수송층을 끼워 넣는 것이 허용가능하다. 만약 필요하다면, 정공 주입 및 수송층(23)은 발광 층과 혼합될 수 있다.

전자주입전극은 전술한 바와 같이 형성되는 한편, 발광층과 같은 유기 물질이 진공 증착 또는 그와 유사한 것에 의해 형성될 수 있고 정공주입전극이 증착 혹은 스퍼터링에 의해 형성될 수 있다. 필요하다면, 이러한 막들 각각은, 마스크 증착 혹은 막 형성 후의 식각(etching)과 같은 적합한 기술에 의해 패턴화되는데, 이로 인해 원하는 발광 패턴이 얻어진다. 더 나아가 기판이 박막 트랜지스터(TFT)를 갖는 실시예에 서는 각각의 막들은, 디스플레이 및 구동 패턴이 더 이상의 가공처리 없이 제공될 수 있도록, TFT 패턴을 따라서 형성된다.

정공주입전극에 있어서, 그것의 재료 및 두께는, 바람직하게는 발광의 적어도 80%가 전극에 의해 투과될 수 있도록 결정된다. 실제로, 투명 전도성 산화물 박막이 바람직하다. 예를 들어, 주성분으로서 주석이 도핑된 인듐 산화물(ITO), 아연이 도핑된 인듐 산화물(IZO), 아연 산화물(ZnO), 주석 산화물(SnO₂), 및 인듐 산화물(In₂O₃) 중 어느 한가지를 함유하는 박막이 유용하다. 이러한 산화물들은 그것들의 화학량론에서 벗어날 수도 있다. ITO는 일반적으로 화학량론적 조성의 In₂O₃ 및 SnO₂를 함유하나, 산소 함량은 화학량론 조성에서 약간 벗어날 수도 있다. In₂O₃에 관한 SnO₂의 혼합비는 바람직하게는 1 내지 20 wt%, 더 바람직하게는 5내지 12 wt%이다. In₂O₃에 대한 ZnO의 혼합비는 바람직하게는 12내지 32 wt%이다.

정공주입전극을 형성하는 데에는 스퍼터링 공정이 바람직하다. 스퍼터링 공정은 RF 전원을 사용하는 고주파 스퍼터링 공정일 수 있으나, 정공주입전극으로서 증착되는 막의 물리적 성질의 조절 용이함과 막의 표면의 매끄러움을 고려할 때 DC 스퍼터링 공정, 특히 펄스 DC 스퍼터링 공정이 바람직하게 사용된다.

전극 형성에 이어서, 보호막이 SiO₂와 같은 유기 물질 혹은 테플론과 같은 유기 물질을 사용하여 형성될 수 있다. 보호막은 투명하거나 아니면 불투명이며, 약 50내지 1,200 nm의 두께를 가진다. 위에서 언급된 반응성 스퍼터링 공정과 별도로, 보호막은 또한 통상의 스퍼터링 혹은 증착 공정에 의해 형성될 수 있다.

더욱 바람직하게는 유기층들 및 전극들을 산화로부터 방지하기 위해 밀봉 또는 캡슐화 층이 소자 위에 형성될 수 있다. 습기의 침투를 방지하기 위한 밀봉층은, 상업적으로 입수가능한 저습 픽업 광 경화성 접착제, 에폭시 접착제, 실리콘 접착제, 혹은 가교 결합하는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 접착제의 시트와 같은 접착 수지 층을 통해 유리판과 같은 밀봉판을 부착함으로써 형성된다. 유리판 뿐만 아니라 금속판 및 플라스틱판도 유용하다.

다음으로, 본 발명에 따른 유기 EL 소자에 포함되는 유기 금속층이 설명된다.

발광층은 정공층 및 전자층을 주입하고, 그것들을 수송하며, 그리고 정공층 및 전자층을 재결합하여 여기자들(excitons)을 창조하는 기능들을 갖는다. 비교적 전자적으로 중성인 화합물이 발광층 내에 사용되는 것이 바람직하다.

정공 주입 및 수송 층은, 정공주입전극으로부터 정공들의 주입을 용이하게 하고, 정공들을 안정하게 수송하며, 전자 수송을 차단하는 기능들을 갖는다. 전자 주입 및 수송층은, 전자주입전극으로부터 전자들의 주입을 용이하게 하고, 전자들을 안정하게 수송하며, 정공 수송을 차단하는 기능들을 갖는다. 상기 층들은 발광 효율을 개선시키기 위한 재결합 영역을 최적화하기 위해 발광층으로 주입되는 정공들 및 전자들의 수를 증가시키고 그 안의 정공들 및 전자들을 제한하는 데에 효과적이다.

발광층, 정공주입 및 수송층, 그리고 전자 주입 및 수송 층의 두께는 중요하지 않고 특정 형성 기술에 따라 변화되나 그것들의 두께는 보통 약 5nm 내지 약 500nm, 특히 약 10nm 내지 약 300nm의 범위가 바람직하다.

정공주입 및 수송층과 전자 주입 및 수송층의 두께는 재결합/발광 영역의 설계에 따라 달라지나 발광층 두께와 같거나 그것의 약 1/10배 내지 약 10배의 범위이다.

전자 혹은 정공 주입 및 수송 층이 주입층과 수송층으로 나누어질 때, 바람직하게는 주입층은 적어도 1nm 두께이고, 수송층은 적어도 1nm이다. 두께의 상한은 보통 주입층에 대해서 약 500nm이고 수송층에 대해서 약 500nm이다. 두께의 주입/수송 층들이 제공될 때, 같은 약 두께가 적용된다.

본 발명의 유기 EL 소자의 발광층은 발광능력을 가지는 화합물의 형광물질을 함유한다. 형광물질은 예를 들어 JP-A 264692/1988에 개시된 바와같은, 퀴나크리논, 루브렌, 및 스티릴 염료와 같은 화합물들로부터 선택되는 적어도 한가지 일 수 있다. 또한 테트라페닐부타디엔, 안트라센, 페릴렌, 코로렌 및 12-프탈로페리는 유도체 뿐만 아니라, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄과 같은 리간드로서 8-퀴놀리놀 또는 그것의 유도체를 가지는 금속착물염료와 같은 퀴놀린 유도체들도 포함된다. 더 나아가, 일본특허출원 No. 110569/1994에 설명된 페닐안트라센 유도체 및 일본특허출원 No. 114456/1994에 설명된 테트라아릴에텐 유도체가 유용하다.

이러한 화합물들 자체적으로 발광능력을 갖는 호스트 물질과 조합하여 사용하는 것, 즉 화합물들을 도핑물(dopant)로서 사용하는 것이 바람직하다. 이 실시예에서, 발광층 내의 화합물의 함량은 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 특히 0.1 내지 5중량%이다. 화합물들을 호스트 물질과 조합하여 사용함으로써, 호스트 물질의 발광 파장이 변할 수 있는데, 이는 발광을 보다 긴 파장으로 이동시키는 것을 가능하게 하고, 소자의 안정도 및 발광 효과를 개선시킨다.

호스트 물질로서는, 퀴놀리놀라토 착물이 바람직하단, 리간드로서 8-퀴놀리놀 또는 그 유도체를 가지는 알루미늄 착물이 보다 더 바람직하다. 이러한 알루미늄 착물은 JP-A 264692/1988, 255190/1991, 70733/1993, 258859/1993 및 215874/1994에 개시되어 있다.

실제로는, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄, 비스(8-퀴놀리놀라토)마그네슘, 비스(벤조(1)-8-퀴놀리놀라토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄 산화물, 트리스(8-퀴놀리놀라토)인듐, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄, 비스(5-클로로-8-퀴놀리놀라토)알루미늄, 5,7-디클로로-8-퀴놀리놀라토알루미늄, 트리스(5,7-디브로모-8-히드록시퀴놀리놀라토)알루미늄, 및 폴리아연(11)-비스(8-히드록시-5-퀴놀리놀라토)에텐을 들 수 있다.

또한 8-퀴놀리놀 또는 그 유도체외에 또다른 리간드를 갖는 알루미늄 착물도 유용하다. 실시예로는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(오르토-크레솔라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(메타-크레솔라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(para-크레솔라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(오르토-페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(메타-페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(para-페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(2,3-디메틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(2,6-디메틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(3,4-디메틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(3,5-디메틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(3,5-디-tert-부틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(2,6-디페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(2,4,6-트리페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(2,3,6-트리메틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(2,3,5,6-테트라메틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(1-나프톨라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(2-나프톨라토)알루미늄(11), 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀라토)(오르토-페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀라토)(para-페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀라토)(메타-페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀라토)(3,5-디메틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀라토)(3,5-디-tert-부틸페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-4-메틸-8-퀴놀리놀라토)(para-크레솔라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리놀라토)(para-페닐페놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리놀라토)(오르토-크레솔라토)알루미늄(11), 및 비스(2-메틸-6-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀라토)(2-나프톨라토)알루미늄(11)을 들 수 있다.

또한 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11)- μ -옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11), 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11)- μ -옥소-비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11), 비스(4-메틸-2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11)- μ -옥소-비스(4-메틸-2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11), 비스(2-메틸-4-메톡시퀴놀리놀라토)알루미늄(11)- μ -옥소-비스(2-메틸-4-메톡시퀴놀리놀라토)알루미늄(11), 비스(5-시아노-2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11)- μ -옥소-비스(5-시아노-2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11), 및 비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11)- μ -옥소-비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(11)들도 적용가능하다.

다른 유용한 호스트 물질들은, 일본특허출원 No. 110569/1994에 설명된 페닐안트라센 유도체 및 일본특허출원 No. 114456/1994에 설명된 테트라아릴에텐 유도체이다.

발광층은 또한 전자 주입 및 수송층으로도 역할을 할 수 있다. 이러한 경우, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 등이 바람직하게 사용된다. 이러한 형광물질들은 증착될 수도 있다.

또한 필요하다면, 발판층은 또한 적어도 하나의 정공 주입 및 수송 화합물과 적어도 하나의 전자주입 및 수송 화합물의 혼합층이 될 수도 있는데, 바람직하게는 그 안에 도핑물질이 함유된다. 이러한 혼합층에서, 화합물의 함량은 바람직하게는 0.1 내지 20중량%, 특히 0.1 내지 15중량%이다.

혼합물에서는 캐리어 주송 정도 경로를이 생각하고, 이는 캐리어들이 극성의 주 물질을 통해 이동하는 것을 가능하게 하는 반면에 반대 극성의 캐리어 주입을 다소 방해하고 유기화합물은 손상에 덜 민감하여 결과적으로 소자의 수명이 확장되는 이점이 있다. 전술한 도판 물질을 이러한 혼합물에 혼합시킴으로써, 혼합물 자체가 갖는 발광 파장이 변할 수 있고, 이는 발광을 더 긴 파장으로 이동하게 하여 발광 강도와 소자의 안정도를 개선시킨다.

복합용 화합물과 전자 주입 및 수송 화합물은 흡수하는 정공 주입 및 수송 화합물과 전자 주입 및 수송 화합물 중에서 각각 선택될 수 있다. 그 중에서 특히, 정공 주입 및 수송 화합물은 바람직하게는 예를 들어 정공 수송 물질인 트리페닐아민 유도체, 스티릴아민 유도체 및 방향족 복합용 고리를 갖는 아민 유도체와 같은 유도체 중에서 선택된다.

전지 및 주입 및 수송 화합물은 바람직하게는 퀴놀린 유도체와 리간드로서 8-퀴놀린 또는 그 유도체를 갖는 전지 및 주입 및 수송 화합물, 특히 트리스(8-퀴놀리노릴)알루미늄(Alq3)으로부터 선택된다. 전술한 페닐안트라센 유도체 및 테트라아릴에탄 유도체도 바람직하다.

정공 주입 및 수송 효율을 높이기 위하여, 비록 막이 공기 중의 수분과 산소를 흡수하여 팽창할 수 있지만, 막의 팽창을 억제할 수 있는 유도체와 같은 강한 형광성을 갖는 이민 유도체 중에서 선택된다.

화합비는 비람직하게는 캐리어의 밀도와 캐리어의 이동도에 따라서 결정된다. 보통, 전자 주입 및 수송 화합물에 대한 정공 주입 및 수송 화합물의 중량비는 약 1/99 내지 약 99/1, 더 비람직하게는 약 10/90 내지 약 90/10, 특히 약 20/80 내지 약 80/20의 범위이다.

또한 비닐직화계는, 혼합층의 두께는 단 분자 층 두께로부터 유기화합물 층 두께 미만이며, 구체적으로는 1 내지 85nm, 더욱 비닐직화계는 5 내지 60nm, 특히 5 내지 50nm이다.

바람직하게는 혼합물은 별개의 소스로부터의 화합물을 중축시키는 공중축 공정에 의해 형성된다. 양 화합물들이 매우 같거나 매우 근사한 분자량 또는 중축능도를 갖는다면, 그것들은 공로의 중축로부터 내어치려 혼합할 수 있고 그로부터 그것들은 같이 중축된다. 혼합물은 바람직하게는 혼합물의 단일 중축 화합물이나, 화합물들이 덩어리진 형태로 존재할 수도 있다. 발광층은 일반적으로 100Å 이하의 두께로 형성되며, 혹은 수지 결합체 중의 그것의 분산액을 코팅함으로써 소정 두께로 형성된다.

정품, 주입 및 수정에는 예들들어 JP-A. 295695/1988, 191694/1990, 792/1991, 234681/1993, 239455/1993, 299174/1993, 126225/1995, 126226/1995, 및 1001721/1996, 그리고 EP 0650955A1에서 설명된 다양한 유기화합물들을 사용할 수 있다. 테트라비닐벤젠, 하판올(트리비닐다이민 혹은 트리페닐다이민, TPDI), 방향족 3차아민, 히드라존, 유도체, 카르비놀 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 아미노기를 가지는 옥시디아졸 유도체, 및 폴리티오펜이 그 예이다. 두가지 또는 그 이상의 이러한 화합물들이 사용될 수 있으며, 이러한 범용시에 그것들은 분리된 층들로서 혹은 혼합된 막으로서 형성될 수 있다.

정공 주입 및 수송 층이 정공 주입층과 정공 수송층으로 분리되어 형성되는 경우, 정공 수입 및 수송층들 내에 임박점을 이용되는 화합물들로부터 올 또는 그 이상의 화합물들이 적절히 조합하여 선택된다. 이러한 점에서, 낮은 이온화 열을 갖는 화합물 층이 음극(110) 부근에 배치할 수 있도록 층들을 적층시키는 것이 바람직하다. 또한 음극의 표면에서 우수한 박막 형성능력을 갖는 화합물들을 사용하는 것이 바람직하다. 적층화의 순서는 또한 복수의 정공 주입 및 수송 층들이 제공되는 경우 적용된다. 그러한 적층화의 순서는 구동 전압을 낮추고, 전류 누출 방지 및 검은 반점의 생성과 발달을 방지하는 데에 효과적이다. 증착이 소자의 제조에 이용되므로, 약 1 내지 10nm를 얇은 막들이, 것은 필요 없이 균일하게 형성될 수 있는데, 이는 낮은 이온화 전위 및 가시범위내의 흡착을 갖는 화합물이 정공 주입층에서 사용될 때도 불 구하고, 발광의 컬러 톤의 변화 및 재흡수에 의한 효율의 저하를 억제한다. 발광층과 같이, 정공 주입 및 수송 층은 위에서 언급한 화합물들을 증착 시킴으로써 형성될 수 있다.

사실적으로 제공되는 전자 주입 및 수송층에서, 8-퀴놀리놀 혹은 트리스(8-퀴놀리놀리도)알루미늄, 옥사다이아제놀 유도체, 페릴렌 유도체, 피리딘 유도체를 피리미딘 유도체를, 퀴놀산린 유도체를, 디페닐퀴논 유도체를 및 니트로 치환 플루오렌 유도체를 같은 리간드로서, 그의 유도체를 가지는 유기금속 착물을 포함하는 퀴놀린 유도체들이 사용될 수도 있다. 전자 주입 및 수송층에 또한 발광층으로서의 역할도 한다. 이러한 경우, 트리스(8-퀴놀리놀리도)알루미늄과 사용이 바람직하다. 발광층과 같이, 전자주입 및 수송층은 황화 또는 그와 같은 것에 의해 형성될 수 있다.

전지주입 및 수송층이 전지주입층과 전지 수송층으로 분리되어서 형성되는 경우에, 물 또는 그 이상의 화합물을 전지 주입 및 수송층 내에 일반적으로 이용되는 화합물로부터 적절히 조합하여 선택된다. 이러한 점에서, 보다 큰 전지 전하량을 갖는 화합물의 층이 물 그 부분에 배치될 수 있도록 층들을 적층할 때는 것이 바람직하다. 적층화합의 순서는 또한 복수의 전지주입 및 수송층들이 제공되는 경우에 적용된다.

기판으로서, 유리, 석영, 수지등과 같이 투명하거나 반투명한 물질이 구성에 사용되는데, 이 경우 방출된 빛은 기판 쪽에서부터 방출한다. 기판에는 발광의 색을 조절하기 위한 할라 필터 막, 형광물질 함유 할라 변색막, 혹은 절연 반사막이 제공될 수도 있다. 옆으로 겹쳐 쌓여진 구성의 경우여, 기판은 투명하거나 혹은 불투명일 수 있으며, 세라믹이 불투명 기판으로서 사용될 수 있다.

여기에서 사용되는 랬라 펄터 막은 액정 디스플레이 및 그와 같은 것에서 사용되는 것과 같은 랬라 펄터

일 수 있다. 할라 필터의 성질들은, 추출 효율과 색채 순도를 최적화할 수 있도록 유기 요소자의 발광에 따라서 조절될 수 있다. 또한, 더 소자물질들과 형광 전환 층에 의해 다른 방법으로 흡수되는 단파장을 차단할 수 있는 할라 필터를 사용하는 것이 바람직한다. 왜냐하면, 소자의 광저항과 디스플레이 콘트라스트가 개선되기 때문이다.

다중층 절연 막과 같은 광학적 박막이 할라 필터 대전에 사용될 수 있다.

형광 변환 필터 막은, 전체 발광을 흡수하여 막내의 형광 물질이 빛을 방출하게 함으로써 발광의 할라를 전환하기 위한 것이다. 그것은 세가지 성분, 즉 결합제, 형광 물질, 및 흡광물질로부터 구성된다.

사용되는 형광물질은 기본적으로 높은 형광 양자수득율을 가지며, 바람직하게는 전계발광 파장영역내에서 강한 흡수를 나타낸다. 실제로, 레이저 영역이 적당하다. 로다민 화합물, 페릴렌 화합물, 시아닌 화합물, 프탈로시아닌 화합물(서브 프탈로시아닌 포함), 나프탈이미드 화합물, 옥사포르 탄소화합물, 옥사합 옥사환식 화합물, 스티릴 화합물 및 쿠마린 화합물들이 이용된다.

결합제는 형광성을 감소시키지 않는 물질들, 바람직하게는 사진 석판술이나 인쇄 기술에 의해 정교하게 패턴화될 수 있는 물질들 중에서 선택된다. 또한, IT0의 증착위에서 손상되지 않는 물질들이 바람직하다.

흡광 물질은 형광물질의 흡광이 잦을 때 사용되며, 필요하지 않다면 생략될 수도 있다. 흡광물질은 또한 형광물질의 형광성을 감소시키지 않는 물질들로부터 선택될 수 있다.

진공 주입 및 수송 층, 발광층, 그리고 전자 주입 및 수송층의 형성에서, 진공증착이 바람직하게 사용된다. 왜냐하면 균질의 박막이 획득가능하기 때문이다. 진공 증착을 이용함으로써, 비정형이거나 혹은 0.1 μ m 미만의 입자 크기를 갖는 균질한 박막이 얻어진다. 만약 입자 크기가 0.1 μ m 이상이라면, 균질하지 않은 발광이 일어날 것이며, 소자의 구동 전압은 전기 전하 주입 효율의 실질적인 저하와 함께 증가할 것임에 틀림없다.

진공증착의 조건들은 중요하지 않으나, 10⁻⁴ Pa 또는 더 낮은 진공 및 약 0.01 내지 1nm/sec의 증착속도가 바람직하다.

진공상태에서, 층들을 연속적으로 형성하는 것이 바람직한다. 왜냐하면 진공내에서의 연속적인 형성은 층들 사이의 경계면 위에 불순물이 흡착되는 것을 피할 수 있게 하고 따라서 더 나은 성능을 보장한다. 또한, 소자의 구동 전압은 감소될 수 있고 어두운 반전의 생성과 발광이 제한될 수 있다.

각 층들이 진공 증착에 의해 형성되는 실시예에서, 단일 층이 둘 또는 그 이상의 화합물들을 함유하는 것이 바람직한 경우, 그 안에 수용된 화합물들을 갖는 보트들은 개별적으로 온도가 조절되어 공증착이 수행된다.

본 발명의 유기 요소자는, 그것이 AC 또는 펄스 구동형이 될 수 있지만, 일반적으로 DC 구동형이다. 적용 전압은 일반적으로 약 2 내지 20볼트이다.

실시예

본 발명의 실시예들은 이하에서 비교실시예와 함께 예시로써 주어진다.

실시예 1

실리콘 웨이퍼 위에서 4.2atX의 리튬 농도를 갖는 알루미늄리튬 합금 샘플 A와 8.0atX의 리튬 농도를 갖는 알루미늄리튬 합금 샘플 B를 사용하는 DC스퍼터링 공정에 의해, 알루미늄리튬 합금 막들을 300nm 두께로 증착하였다. 스퍼터링 압력과 증착속도는 표 1에 나타낸 대로이다. 사용된 스퍼터링 가스는 아르곤이고, 입력 전원은 100와트이며, 타겟은 4인치 직경으로 크기가 조절되었으며, 기판과 타겟 사이의 거리는 90mm이었다.

[표 1]

스퍼터링압력 (Pa)	증착속도 (nm/min.)	Li농도	
		샘플 A (atX)	샘플 B (atX)
0.3	10	2.4	4.7
1.0	8.4	3.8	7.0
2.0	6.3	4.6	8.7
3.0	4.9	4.9	9.3
4.5	3.3	5.6	10.8

막 조성물을 ICP에 의해 감사하고 결과를 표 1에 나타내고 있다. 단일 타겟 조성물에 있어서, 그로부터 전자주입전극으로서 형성된 증착물의 리튬 농도는 스퍼터링 압력을 변화시킴으로써 조절될 수 있다는 것이 표 1로부터 명백함을 알 수 있다.

실시예 2

스퍼터링 공정에 의해 형성된 100nm 두께의 패턴화된 투명, TIO전극(정공주입전극)을 갖는 유리 기판은 증성세제, 아세톤, 및 에탄올로 초음파 세척하였고 끓는 에탄올로부터 건조시켜 건조시키고, UV/O₃로 표면을 깨끗이 한 후 진공 증착실에서 홀더에 의해 고정시키고 이것을 1 \times 10⁻⁴ Pa 또는 그 이하의 진공으로 진공

처리하였다. 그리고 나서, 4.4. 4-트리소스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA로 약칭한다)을 0.2nm/sec의 증착속도에서 40nm의 두께로 증착시켜 정공주입층을 형성하였다. 전공을 유지시키면서, N,N'-디페닐-N,N'-a-톨릴-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐(IPD로 약칭한다)을 0.2nm/sec의 증착속도에서 35nm의 두께로 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 전공을 유지시키면서, SiO₃를 0.2nm/sec의 증착속도에서 50nm의 두께로 증착시켜 발광/전자주입 및 수송 층을 형성하였다. 전공을 유지시키면서 이 요소에서 소자 구조 기판을 전공 증착실에서부터 스퍼터링 장치로 옮긴다. 7.3at%의 리튬 농도를 갖는 알루미늄리튬 합금 막을 스퍼터링 가스로서 아르곤을 사용하고 100와트의 입력 전력을 사용하는 DC 스퍼터링 공정에 의해 200nm의 두께로 증착시켰다. 스퍼터링 압력은 1.0Pa이고 사용된 스퍼터링 가스는 아르곤이며, 입력 전력은 100와트이고, 타겟은 직경 4인치 크기의 크기와, 기판과 타겟 사이의 거리는 90mm이었다.

건조한 아르곤 분위기내에서, 상기 얻어진 유기 EL소자를 가로질러 DC전압을 걸었을때, 소자는 14V와 825mA/cm²에서 최대 휘도 38,000 cd/m²를 생산하였다. 일정한 전류 밀도 10mA/cm²에서 계속적으로 구동시키면, 초기 휘도는 6.6V에서 560 cd/m²이고, 휘도의 반감기는 650시간이며, 반감기 기간동안 구동 전압 상승은 2.1V이었다. 100μm 이상 크기의 어두운 반점의 생성과 발달은 200시간까지는 관찰되지 않았다. 결과는 표 2에 샘플 No. 4로 나타나 있다.

실시예 3

유기 EL 소자 샘플은 전자주입전극이 실시예 2에서 증착된 알루미늄리튬 합금막의 리튬 농도를 0.81 at%, 2.2 at%, 5.2 at%, 10.4 at%, 및 11.4 at%로 변화시킴으로써 형성된 점을 제외하고는 실시예 2에서와 같이 제조하였다.

각 샘플은 발광의 전압과 휘도가 측정되는 동안 계속하여 일정한 전류밀도에서 구동시켰다. 모든 샘플에서, 방출된 빛은 녹색광이었다(방출최대파장 λ_{max}=530nm). 휘도의 반감기와, 반감기기간 동안의 구동 전압 상승 및 100μm 이상 크기의 어두운 반점이 생성, 발달되는 시간을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

비교실시예 1

소자는 전자주입전극이 MgAg의 전공 공증착에 의해 형성된 점(증착속도 비 10:1)을 제외하고는 실시예 2에서와 같이 제조하였다. 실시예 2에서와 같이 평가하여, 15V와 500mA/cm²에서 18,000 cd/m²의 최대 휘도가 구해졌다. 10 mA/cm²의 일정한 전류밀도에서 계속적으로 구동하면 최초 휘도는 6.9V에서 470 cd/m²이고, 휘도의 반수명은 400시간이며, 반감기 기간동안의 구동전압 상승은 2.6V이었다. 100μm 이상 크기의 어두운 반점의 생성과 발달은 96시간에서 관찰되었다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

비교실시예 2

소자는, 전자주입전극이 알루미늄리튬(28 at%의 리튬농도)의 전공공증착에 의해 형성된 점을 제외하고는 실시예 2에서와 같이 제조하였다. 이것을 실시예 2에서와 같이 평가하였다. 최초 휘도는 7.4V에서 470 cd/m²이고, 휘도의 반감기는 300시간이며, 반감기 기간동안 구동 전압 상승은 3.6V 이었다. 100μm 이상 크기의 어두운 반점의 생성과 발달이 48시간에서 관찰되었다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

샘플 No.	Li농도 (at%)	계속적 구동 전압(V)	휘도 (cd/m ²)	휘도반감기 (hr.)	전압상승 (V)	어두운 반점발달시간(hr.)
1	0.81	6.9	510	650	1.2	200
2	2.2	6.8	510	650	1.1	250
3	5.2	6.6	510	650	1.3	250
4	7.3	6.6	560	650	1.5	250
5	10.4	6.6	560	650	2.1	200
6	11.4	6.6	550	650	2.1	200
7	MgAg	6.9	470	400	2.6	96
8	28	7.4	470	300	3.6	48

* 비교실시예

본 발명의 범위내의 샘플들이, 방출휘도, 휘도 반감기, 전압상승 및 어두운 반점 발달에 관하여 비교 샘플들보다 우수하다는 것이 표 2로부터 명백하다.

본 발명의 효과

본 발명의 유기 EL 소자는 유기층 경계면에서의 우수한 부착성과 우수한 전자주입 효율, 그리고 개선된 발광 특성을 갖는 전자 주입전극을 포함함으로써 유기층에 손상을 거의 주지 않고, 어두운 반점의 발달을 방해하고, 성능이 거의 손실되지 않는 효과를 지닌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

정공주입전극, 전자주입전극 및 상기 전극들 사이에 배치된 적어도 하나의 유기층을 구비하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 전자주입전극이 스퍼터링 공정에 의해 증착되는 0.4 내지 14 at%의 리튬을 함유하는 알루미늄리튬 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광소자

청구항 2

유기 전계발광 소자를 제조하는 방법에 있어서, 제 1항의 전자주입전극이 알루미늄리튬 합금을 타겟으로 사용하는 스퍼터링 공정에 의해 증착되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광소자의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 스퍼터링 공정은, 증착되는 전자주입전극 내의 리튬 농도를 0.4 내지 14 at%의 범위로 변화시키기 위해, 막형성 가스의 압력을 0.1 내지 5Pa의 범위로 변화시키는 것을 수반하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광소자의 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 스퍼터링 공정은 DC 스퍼터링 공정인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광소자의 제조방법.

도면

도 1

